

Process for preparing modified oxide ceramic coatings on barrier-layer metals and products obtained.

Publication number: EP0545230

Publication date: 1993-06-09

Inventor: BANERJEE DORA (DE); KLETKE HANS-JUERGEN (DE); KURZE PETER PROF DR (DE)

Applicant: ELECTRO CHEM ENG GMBH (CH)

Classification:

- international: **C25D11/02; C25D11/04; C25D11/06; C25D11/26; C25D11/30; C25D11/34; C25D11/02; C25D11/04;**
(IPC1-7): C25D11/02

- European: C25D11/02

Application number: EP19920120006 19921125

Priority number(s): DE19914139006 19911127

Also published as:



US5385662 (A1)

JP5239692 (A)

DE4139006 (A1)

EP0545230 (B2)

EP0545230 (B1)

Cited documents:



FR2169259

Report a data error here

Abstract of **EP0545230**

In order to enhance the thickness and wear resistance of oxide-ceramic coatings on barrier-layer metals, a plasmachemical anodic oxidation in a chloride-free electrolyte bath is carried out at a pH from 2 to 8 and constant bath temperature, using a constant current density of at least 1 A/dm², until the voltage settles at a final value. Thus it is possible to generate, on objects made of aluminium or aluminium alloys, an oxide-ceramic coating which consists of corundum, and even on magnesium or titanium, coating thicknesses of up to 150 µm are achieved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention concerns a procedure for the production of oxide ceramics layers on barrier layer-forming metals or their alloys by plasma-chemical anodic oxidation in aqueous organic electrolytes, whereby the oxide ceramics layer for special applications can be also still modified.

This anodic oxidation is in aqueous electrolytes a gas solid reaction on plasma conditions, with which the high energy entry at the toe of the unloading column on the anode produces liquid metal, which forms a kurzzeigerschmolzenes oxide with the activated oxygen. The Schichtbildung is made by Partialanoden. A forming range is pre-aged to the spark discharge (P. Short one; Dechema Monographien belt 121 - VCH publishing house company 1990, page 167-180 with further reference works). The electrolytes were combined in such a way that their positive characteristics are united and qualitatively high-quality anodically produced oxide ceramics layers on aluminum to develop. Higher salt concentrations in the electrolyte bath and thus higher viscosities can be achieved by combination of different salts. Such very viscous electrolytes have a high thermal capacity, stabilize the trained Sauerstoffilm on the anode and guarantee thereby even oxide coating training (DD-WP 142,360).

Due to the process of the current density potential curves (SPK) for the anodic spark discharge three salient ranges can be differentiated, the Faraday, spark discharge, and arc discharge range (s.P. Short locomotive CIT).

On the metal or the metal craving is natural-proves a barrier layer. By increase the barrier layer grows the tension of the anodically polarized metal. Then develop at the phase boundary metal/gas/electrolyte partially an oxygen plasma, by which the oxide ceramics layer forms. The Metallion in the oxide ceramics layer originates from the metal, the oxygen from the anodic reaction in used aqueous electrolytes. The oxide ceramics is liquid with the determined plasma temperatures of approximately 7,000 Kelvin. For the side of the metal the time is sufficient, so that the melt of the oxide ceramics can pull together well and so a up-sintered pore-poor oxide ceramics layer forms. For the side electrolytes the melt of the oxide ceramics is cooled down fast by the electrolytes and the still moving away gases, in particular oxygen and water vapor leaves a oxide ceramics layer with a weitmaschig linked capillary system. From scanning electron microscopic investigations pore diameters from 0,1 μm to 30 μm were determined (CERAMIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION G.P. Wirtz et al., MATERIAL & MANUFACTURING PROCESSES 6 (1), 87-115 (1991), in particular figure 12).

In the DE-A-2 902,162 a procedure is described, in which by use of spark discharges during the Anodisation porous layers on aluminum are manufactured, which are intended for the employment in the chromatography.

The EP-A-280 886 describes the use of the anodic oxidation under spark discharges on aluminium, Ti, TA, Nb, Zr and their alloys to the production of decorative layers on these metals.

With the before-well-known procedures only ceramic(s) layers with relatively small strengths to maximally 30 μm can be manufactured, which are insufficient as wear and corrosion protection layers for the employment.

It is therefore task of the invention to produce on the metals oxide ceramics layers specified before which a substantially higher layer thickness up to 150 μm have, resistant to friction and corrosion resistant are and exhibit a high alternating bending strength.

Oxide ceramics layers on aluminum, magnesium, titanium, tantalum, zircon, niobium, hafnium, antimony, tungsten, molybdenum, vanadium, bismuth or their alloys are produced according to invention by plasma-chemical anodic oxidation on adherence to the following parameters:

1. The electrolyte bath should be chloride-free, which means that it less than 5×10^{-3} mol/l chloride ions contains.
2. The electrolyte bath becomes to a pH value from 2 to 8 adjusted.
3. The bath temperature preferably lies within the range of -30 to +15 DEG C and between -10 and +15 DEG C.
4. The bath temperature becomes within the borders of 2 DEG C constantly maintained.
5. The current density of at least 1 A/dm² become constantly maintained to itself the tension on a final value adjust.

Under aluminum and its alloys become in the context of the current invention superpure aluminium and among other things the alloys AlMn; AlMnCu; AlMgI; AlMgI, 5; E-AlMgSi; AlMgSi0,5; AlZnMgCu0,5; AlZnMgCu1,5; G-AlSi-12; G-AlSi5Mg; G-AlSi8Cu3; G-AlCu4Ti; G-AlCu4TiMg understood.

For the purposes of the invention furthermore except pure magnesium in particular the magnesium cast alloys of the ASTM designations AS41, AM60, AZ61, AZ63, AZ81, AZ91, AZ92, HK31, QE22, ZE41, ZH62, ZK51, ZK61, EZ33, HZ32 as well as the forgeable alloys AZ31, AZ61, AZ 80, M1, ZK60, ZK40 are suitable.

The moreover pure titanium or also titanium alloys leaves themselves such as TiAl6V4; TiAl5Fe2,5 among other things begin.

The chloride-free electrolyte bath can contain the inorganic anions, i.e. phosphate, borate, Silicat, usual in procedures for the plasma-chemical anodic oxidation, aluminate, fluoride or anions of inorganic acids such as CIT advice, oxalate and acetate.

Preferably the electrolyte bath contains phosphate, borate and fluoride ions in combination and in a quantity of at least 0.1 mol/l from each individual these anions to overall 2 mol/l.

The cations of the electrolyte bath are selected in such a way that they form as well as possible soluble salts with the respective anions, in order to make high salt concentrations and viscosities possible. That is usually with alkali, ammonium, alkaline-earth and aluminum ions to 1 mol/l the case.

Beyond that the electrolyte bath contains urea, hexadecimal hexadecimaldiaminehexadecimal diamine, Hexamethylenetetramin, glycol or Glycerin in a quantity to overall 1.5 mol/l as stabilizer.

To the production of particularly verschleissfesten oxide ceramics layers on aluminum or their alloys by plasma-chemical anodic oxidation with a current density of at least 5 A/dm^2 , which constantly maintained will, until the tension adjusts itself to a final value, leave themselves also very strongly diluted electrolyte baths of the composition described above to begin, in which the concentration of the anions amounts to only 0.01 to 0.1 mol/l. In these strongly diluted baths the pH value is between 10 and 12, preferably about 11. Due to the small conductivity of this electrolyte bath the tension final value up to 2.000 V can adjust itself. The energy entry caused by the plasma-chemical reaction is accordingly very high. The screen end oxide ceramics layer on the aluminum materials consists itself of corundum, as Roentgen diffraction investigations show. Hardnesses of the oxide ceramics layer to 2,000 HV are reached. These oxide ceramics layers are applicable in particular, where an extremely high abrasiver Verschleisschutz is demanded.

The choice of the tension and current form, as equal, change, trick, impulse and/or multi-phase concatenated alternating current in the frequencies up to 500 cycles per second does not have surprisingly on the layer education process for the production of the ceramic(s) layer on the metals influence.

The current supply for plasma-chemical anodising for the formation of the ceramic(s) layer takes place in the way that the necessary current density of at least 1 A/dm^2 constantly maintained and that the tension is driven on an adjusting final value. The tension final value lies between 50 and 400 V and becomes by the used metal, and/or. by its alloying constituents, by which composition of the electrolyte bath determines and by its bath guidance.

The subject of the invention are also according to invention the articles made of barrier layer-forming metals, produced with the procedure, or their alloys with plasma-chemically produced oxide ceramics layers of a thickness from 40 to 150 μm , preferably 50 to 120 μm .

The following examples describe the invention, without limiting it.

Example 1

A test plate from AlMgSi1 with a surface of 2 dm^2 one degreases and one rinses afterwards with distilled water.

In such a way treated sample becomes aqueous in one/organic chloride-free electrolyte bath of the composition

< tb> < TABLE> Columns=2

< tb> A) Kationen< SEP> 0,13 mol/l sodium ions

< tb> < SEP> 0,28 mol/l ammonium ions

< tb> b) Anionen< SEP> 0,214 mol/l phosphate

< tb> < SEP> 0,238 mol/l borate

< tb> < SEP> 0,314 mol/l fluoride

< tb> C) Stabilizer and Komplexbildner< SEP> 0,6 mol/l Hexamethylenetetramin

< tb> < /TABLE> with a current density of 4 A/dm^2 and plasma-chemically anodically oxidizes to an electrolyte temperature of 12 DEG C 2 DEG C. After a coating time of 60 minutes the tension final value is reached by 250 V.

The keramisierte test plate is rinsed and dried. The layer thickness of the ceramic(s) layer amounts to 100 μm . The hardness of the ceramic(s) layer was determined with 750 (HV 0,015).

Example 2

A die cast metal housing from GD-AlSi12 with a surface of 1 dm^2 treated in one pickle, which consists in each case to the half of 40%iger HF and 65%iger HNO₃, 1 minute at ambient temperature and afterwards with distilled water rinsed.

In such a way pickled die cast metal housing becomes aqueous in that/organic chloride-free electrolyte bath from example 1 with a current density of 8 A/dm^2 and plasma-chemical-anodically oxidizes to an electrolyte temperature of 10 DEG C 2 DEG C. After a coating time of 30 minutes a tension final value is registered by 216 V.

The keramisierte die cast metal housing is rinsed and dried.

The layer thickness of the ceramic(s) layer amounts to 40 μm .

Example 3

A test plate from a magnesium alloy of the type AZ 91 with a surface of 1 dm^2 1 minute in a 40%igen hydrofluoric acid is pickled at ambient temperature.

In such a way treated sample becomes aqueous in one/organic chloride-free electrolyte bath after example 1 with a current density of 4 A/dm^2 and plasma-chemical-anodically oxidizes to an electrolyte temperature of 12 DEG C 2 DEG C.

After 17 minutes the voltage level is reached by 252 V.

The ceramic(s) layer has a layer thickness of 50 μm .

Example 4

A staff from pure titanium (length: 30 mm, diameters: 5 mm) pickled in one pickle as in example 2 and afterwards rinsed with distilled water.

In such a way treated sample becomes in an aqueous chloride-free electrolyte bath of the composition:

< tb> < TABLE> Columns=2

< tb> A) Kationen< SEP> 0,2 mol/l calcium ions

< tb> b) Anionen< SEP> 0,4 mol/l phosphate

< tb> < /TABLE> with a current density of 18 A/dm< 2> and plasma-chemical-anodically oxidizes to an electrolyte temperature of 10 DEG C 2 DEG C.

After a coating time of 10 minutes the tension final value is reached by 210 V.

The keramisierte staff is rinsed and dried with distilled water.

The layer thickness amounts to 40 μ M.

Example 5

A gear wheel from AlMgSi1 with a surface of 6 dm< 2> one degreases and one rinses with distilled water. As aqueous/organic chloride-free electrolyte bath is used an electrolyte bath from example 1, diluted in 100-facher with water that additionally ever mol/l sodium aluminate and sodium silicate contain 0.1.

The gear wheel becomes with a current density of 10 A/dm< 2> plasma-chemical-anodically oxidizes. After a coating time of 120 minutes a tension final value is reached by 800 V.

The keramisierte gear wheel is rinsed and dried. The layer thickness of the oxide ceramics layer amounts to 130 μ M.

The hardness of the ceramic(s) layer was determined with 1900 HV (0,1). The service life of in such a way coated gear wheel increases to the quadruple in the comparison with the conventionally anodized gear wheel of same dimension.

Example 6

A Ultraschallsonotrode from AlZnMgCu1,5 with a surface of 6,4 dm< 2> one degreases and one rinses afterwards with distilled water.

In such a way treated Ultraschallsonotrode becomes aqueous in one/organic chloride-free electrolyte bath, as in the example described 1, with a current density of 3,5 A/dm< 2> and plasma-chemical-anodically oxidizes to an electrolyte temperature of 15 DEG C. After a coating time of 25 minutes the voltage level is reached by 250 V.



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Method to the generation of oxide ceramics layers on aluminium, mg, Ti, TA, Zr, Nb, Hf, self-service, W, Mo, V, Bi or their alloys by plasma-chemical anodic oxidation, characterised in that in a chloride-free electrolyte bath with a pH value from 2 to 8 with constant bath temperature from -30 to +15 DEG C a current density of at least 1 A/dm² constant maintained becomes to itself the voltage on a final value adjusts.
2. Process according to claim 1, characterised in that the bath temperature -10 to +15 DEG C amounts to.
3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that the bath temperature in the boundaries 2 DEG C constant maintained becomes.
4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the bath less than 5 x 10⁻³ mol/l chloride ions contains.
5. Verfahren after one of the claims 1 to 4, characterised in that the electrolyte bath phosphate, borate and fluoride ions to overall 2 mol/l contains.
6. Process according to one of claims 1 to 5, characterised in that the electrolyte bath a stabiliser from the group from urea, hexamethylenediamine and hexamethylenetetramine, glycol and glycerol to 1.5 mol/l contains.
7. Method to the generation of particularly verschleissfesten oxide ceramics layers on aluminium or their alloys by plasma-chemical anodic oxidation with a current density of at least 5a/dm², which becomes constant maintained to itself the voltage to a final value adjusts, using electrolytes after one of the claims 1 to 6 after dilution on a concentration from 0,01 to 0.1 mol/l and raising of the pH value on 10 to 12, preferably 11.
8. Process according to one of claims 1 to 7, characterised in that the voltage frequencies to 500 hzs has.
9. Subject-matter from aluminium, magnesium, titanium or their alloys with a plasma-chemical generated oxide ceramics layer, characterised in that the oxide ceramics layer a thickness from 40 to 150 mu m, preferably 50 to 120 mu m has.
10. Subject-matter from aluminium or aluminium alloys according to claim 9, characterised in that the plasma-chemical generated oxide ceramics layer from corundum exists.

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 545 230 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92120006.9**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 11/02**

22 Anmeldetag: **25.11.92**

30 Priorität: **27.11.91 DE 4139006**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.06.93 Patentblatt 93/23

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **Electro Chemical Engineering
GmbH
Poststrasse 9
Zug(CH)**

72 Erfinder: **Kurze, Peter, Prof. Dr.
Friedrichstrasse 22
W-5160 Düren(DE)
Erfinder: Kletke, Hans-Jürgen
Tivolistrasse 103
W-5160 Düren(DE)
Erfinder: Banerjee, Dora
Regengasse 10
W-5014 Kerpen(DE)**

74 Vertreter: **Eggert, Hans-Gunther, Dr.
Räderscheidtstrasse 1
W-5000 Köln 41 (DE)**

54 **Verfahren zur Erzeugung von ggf. modifizierten Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen und damit erhaltene Gegenstände.**

57 Um die Dicke und Verschleißfestigkeit von Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen zu erhöhen, wird eine plasmachemische anodische Oxidation in einem chloridfreien Elektrolytbad mit einem pH-Wert von 2 bis 8 bei konstanter Badtemperatur mit konstanter Stromdichte von mindestens 1 A/dm² durchgeführt, bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt. Auf Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen kann eine Oxidkeramiksicht erzeugt werden, die aus Korund besteht und auch auf Magnesium und Titanium werden Schichtdicken bis zu 150 µm erreicht.

EP 0 545 230 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation in wäßrig organischen Elektrolyten, wobei die Oxidkeramiksicht für spezielle Anwendungen auch noch modifiziert werden kann.

Diese anodische Oxidation ist in wäßrigen Elektrolyten eine Gas-Festkörper-Reaktion unter Plasmabedingungen, bei der der hohe Energieeintrag am Fußpunkt der Entladungssäule auf der Anode flüssiges Metall erzeugt, das mit dem aktivierten Sauerstoff ein kurzzeitergeschmolzenes Oxid bildet. Die Schichtbildung erfolgt über Partialanoden. Der Funkenentladung ist ein Formierbereich vorgelagert (P. Kurze; Dechema-Monographien Band 121 - VCH Verlagsgesellschaft 1990, Seite 167-180 mit weiteren Literaturhinweisen). Die Elektrolyte wurden so kombiniert, daß ihre positiven Eigenschaften vereint werden und qualitativ hochwertige anodisch erzeugte Oxidkeramiksichten auf Aluminium entstehen. Durch Kombination verschiedener Salze können höhere Salzkonzentrationen im Elektrolytbad und damit höhere Viskositäten erreicht werden. Solche hochviskosen Elektrolyte haben eine hohe Wärmekapazität, stabilisieren den ausgebildeten Sauerstofffilm auf der Anode und garantieren damit eine gleichmäßige Oxidschichtausbildung (DD-WP 142 360).

Aufgrund des Verlaufs der Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) für die anodische Funkenentladung lassen sich drei markante Bereiche unterscheiden, der Faraday-, Funkenentladungs-, und Bogenentladungsbereich (s.P. Kurze loc.cit).

Auf dem Metall oder der Metallegierung befindet sich natürlicherweise eine Sperrschicht. Durch Erhöhung der Spannung des anodisch gepolten Metalls wächst die Sperrschicht. Dann entsteht an der Phasengrenze Metall/Gas/Elektrolyt partiell ein Sauerstoffplasma, durch das sich die Oxidkeramiksicht bildet. Das Metallion in der Oxidkeramiksicht stammt aus dem Metall, der Sauerstoff aus der anodischen Reaktion in dem verwendeten wäßrigen Elektrolyten. Die Oxidkeramik ist bei den ermittelten Plasmatemperaturen von etwa 7.000 Kelvin flüssig. Zur Seite des Metalls hin ist die Zeit ausreichend, damit sich die Schmelze der Oxidkeramik gut zusammenziehen kann und so eine aufgesinterte porenarme Oxidkeramiksicht bildet. Zur Seite des Elektrolyten hin wird die Schmelze der Oxidkeramik schnell durch den Elektrolyten abgekühlt und die noch abwandernden Gase, insbesondere Sauerstoff und Wasserdampf hinterlassen eine Oxidkeramiksicht mit einem weitmaschig verknüpften Kapillarsystem. Aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Porendurchmesser von 0,1 µm bis 30 µm bestimmt (CERAMIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION G.P. Wirtz et al, MATERIALS & MANUFACTURING PROCESSES 6 (1), 87-115 (1991), insbesondere Figur 12).

In der DE-A-2 902 162 wird ein Verfahren beschrieben, in dem durch Nutzung von Funkenentladungen während der Anodisation poröse Schichten auf Aluminium hergestellt werden, die für den Einsatz in der Chromatographie bestimmt sind.

Die EP-A-280 886 beschreibt die Nutzung der anodischen Oxidation unter Funkenentladungen auf Al, Ti, Ta, Nb, Zr und deren Legierungen zur Herstellung dekorativer Schichten auf diesen Metallen.

Mit den vorbekannten Verfahren lassen sich nur Keramiksichten mit verhältnismäßig geringen Stärken bis maximal 30 µm herstellen, die für den Einsatz als Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten unzureichend sind.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, auf den zuvor genannten Metallen Oxidkeramiksichten zu erzeugen, die eine wesentlich höhere Schichtdicke bis zu 150 µm haben, abriebfest und korrosionsbeständig sind und eine hohe Biegezugfestigkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß werden Oxidkeramiksichten auf Aluminium, Magnesium, Titan, Tantal, Zirkon, Niob, Hafnium, Antimon, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Wismut oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation bei Einhaltung der folgenden Parameter erzeugt:

1. Das Elektrolytbad soll chloridfrei sein, was bedeutet, daß es weniger als 5×10^{-3} mol/l Chloridionen enthält.
2. Das Elektrolytbad wird auf einen pH-Wert von 2 bis 8 eingestellt.
3. Die Badtemperatur liegt im Bereich von -30 bis +15 °C und vorzugsweise zwischen -10 und +15 °C.
4. Die Badtemperatur wird in den Grenzen von ± 2 °C konstant gehalten.
5. Die Stromdichte von mindestens 1 A/dm² wird konstant gehalten bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt.

Unter Aluminium und dessen Legierungen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reinstaluminium und u.a. die Legierungen AlMn; AlMnCu; AlMg; AlMg_{1,5}; E-AlMgSi; AlMgSi_{0,5}; AlZnMgCu_{0,5}; AlZnMgCu_{1,5}; G-AlSi-12; G-AlSi₅Mg; G-AlSi₈Cu₃; G-AlCu₄Ti; G-AlCu₄TiMg verstanden.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner außer Reinstmagnesium insbesondere die Magnesiumgußlegierungen der ASTM-Bezeichnungen AS41, AM60, AZ61, AZ63, AZ81, AZ91, AZ92, HK31, QE22, ZE41, ZH62, ZK51, ZK61, EZ33, HZ32 sowie die Knetlegierungen AZ31, AZ61, AZ 80, M1, ZK60, ZK40.

Des weiteren lassen sich Reintitan oder auch Titanlegierungen wie TiAl₆V₄; TiAl₅Fe_{2,5} u.a. einsetzen.

Das chloridfreie Elektrolytbad kann die in Verfahren für die plasmachemische anodische Oxidation üblichen anorganischen Anionen, nämlich Phosphat, Borat, Silicat, Aluminat, Fluorid oder Anionen anorganischer Säuren wie Citrat, Oxalat und Acetat enthalten.

Vorzugsweise enthält das Elektrolytbad Phosphat-, Borat- und Fluoridionen in Kombination und in einer Menge von wenigstens 0,1 mol/l von jedem einzelnen dieser Anionen bis insgesamt 2 mol/l.

Die Kationen des Elektrolytbads werden so gewählt, daß sie mit den jeweiligen Anionen möglichst gut lösliche Salze bilden, um hohe Salzkonzentrationen und Viskositäten zu ermöglichen. Das ist in der Regel bei Alkali-, Ammonium-, Erdalkali und Aluminiumionen bis 1 mol/l der Fall.

Darüber hinaus enthält das Elektrolytbad Harnstoff, Hexamethyldiamin, Hexamethyltetramin, Glykol oder Glycerin in einer Menge bis insgesamt 1,5 mol/l als Stabilisator.

Zur Erzeugung von besonders verschleißfesten Oxidkeramiksichten auf Aluminium oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation bei einer Stromdichte von mindestens 5 A/dm², die konstant gehalten wird, bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt, lassen sich auch sehr stark verdünnte Elektrolytbäder der oben beschriebenen Zusammensetzung einsetzen, in denen die Konzentration der Anionen nur 0,01 bis 0,1 mol/l beträgt. In diesen stark verdünnten Bädern liegt der PH-Wert zwischen 10 und 12, vorzugsweise bei 11. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit dieses Elektrolytbades kann sich der Spannungsendwert bis auf 2.000 V einstellen. Der durch die plasmachemische Reaktion verursachte Energieeintrag ist dementsprechend sehr hoch. Die sich bildende Oxidkeramiksicht auf den Aluminiumwerkstoffen besteht aus Korund, wie Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen. Es werden Härten der Oxidkeramiksicht bis 2.000 HV erreicht. Diese Oxidkeramiksichten sind insbesondere dort einsetzbar, wo ein extrem hoher abrasiver Verschleißschutz gefordert ist.

Die Wahl der Spannungs- und Stromform, wie Gleich-, Wechsel-, Dreh-, Impuls- und/oder mehrphasig verketteter Wechselstrom in den Frequenzen bis 500 Hz hat überraschenderweise auf den Schichtbildungsprozeß zur Erzeugung der Keramiksicht auf den Metallen keinen Einfluß.

Die Stromversorgung zum plasmachemischen Anodisieren zur Bildung der Keramiksicht erfolgt in der Weise, daß die erforderliche Stromdichte von mindestens 1 A/dm² konstant gehalten und daß die Spannung auf einen sich einstellenden Endwert gefahren wird. Der Spannungsendwert liegt zwischen 50 und 400 Volt und wird durch das verwendete Metall, bzw. durch dessen Legierungsbestandteile, durch die Zusammensetzung des Elektrolytbades und durch seine Badführung bestimmt.

Gegenstand der Erfindung sind auch die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Gegenstände aus sperrschichtbildenden Metallen oder deren Legierungen mit plasmachemisch erzeugten Oxidkeramiksichten einer Dicke von 40 bis 150 µm, vorzugsweise 50 bis 120 µm.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Eine Probeplatte aus AlMgSi1 mit einer Oberfläche von 2 dm² wird entfettet und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Die so behandelte Probe wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad der Zusammensetzung

a) Kationen	0,13 mol/l Natriumionen 0,28 mol/l Ammoniumionen
b) Anionen	0,214 mol/l Phosphat 0,238 mol/l Borat 0,314 mol/l Fluorid
c) Stabilisator und Komplexbildner	0,6 mol/l Hexamethyltetramin

bei einer Stromdichte von 4 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 12°C ± 2°C plasmachemisch anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 60 Minuten wird der Spannungsendwert von 250 V erreicht.

Die keramisierte Probeplatte wird gespült und getrocknet. Die Schichtdicke der Keramiksicht beträgt 100 µm. Die Härte der Keramiksicht wurde mit 750 (HV 0.015) bestimmt.

Beispiel 2

Ein Druckgußgehäuse aus GD-AlSi12 mit einer Oberfläche von 1 dm² wird in einer Beize, die jeweils zur Hälfte aus 40%iger HF und 65%iger HNO₃ besteht, 1 Minute bei Raumtemperatur behandelt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Das so gebeizte Druckgußgehäuse wird in dem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad aus Beispiel 1 bei einer Stromdichte von 8 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 10°C ± 2°C plasmachemisch-anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 30 Minuten wird ein Spannungsendwert von 216 Volt registriert.

Das keramisierte Druckgußgehäuse wird gespült und getrocknet.
Die Schichtdicke der Keramikschicht beträgt 40 µm.

Beispiel 3

Eine Probeplatte aus einer Magnesiumlegierung des Typs AZ 91 mit einer Oberfläche von 1 dm² wird 1 Minute in einer 40%igen Flußsäure bei Raumtemperatur gebeizt.

Die so behandelte Probe wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad nach Beispiel 1 bei einer Stromdichte von 4 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 12°C ± 2°C plasmachemisch-anodisch oxidiert.

Nach 17 Minuten wird der Spannungswert von 252 Volt erreicht.
Die Keramikschicht hat eine Schichtdicke von 50 µm.

Beispiel 4

Ein Stab aus Reintitan (Länge: 30 mm, Durchmesser: 5 mm) wird in einer Beize wie in Beispiel 2 gebeizt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Die so behandelte Probe wird in einem wäßrigen chloridfreien Elektrolytbad der Zusammensetzung:

a) Kationen	0,2 mol/l Calciumionen
b) Anionen	0,4 mol/l Phosphat

bei einer Stromdichte von 18 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 10°C ± 2°C plasmachemisch-anodisch oxidiert.

Nach einer Beschichtungszeit von 10 Minuten wird der Spannungsendwert von 210 Volt erreicht.
Der keramisierte Stab wird mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.
Die Schichtdicke beträgt 40 µm.

Beispiel 5

Ein Zahnrad aus AlMgSi1 mit einer Oberfläche von 6 dm² wird entfettet und mit destilliertem Wasser gespült. Als wäßrig/organisches chloridfreies Elektrolytbad wird ein in 100-facher mit Wasser verdünntes Elektrolytbad aus Beispiel 1 eingesetzt, daß zusätzlich je 0,1 mol/l Natriumaluminat und Natriumsilikat enthält.

Das Zahnrad wird bei einer Stromdichte von 10 A/dm² plasmachemisch-anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 120 Minuten wird ein Spannungsendwert von 800 Volt erreicht.

Das keramisierte Zahnrad wird gespült und getrocknet. Die Schichtdicke der Oxidkeramikschicht beträgt 130 µm. Die Härte der Keramikschicht wurde mit 1900 HV (0,1) bestimmt. Die Standzeit des so beschichteten Zahnrades erhöht sich auf das Vierfache im Vergleich mit dem konventionell eloxierten Zahnrad gleicher Abmessung.

Beispiel 6

Eine Ultraschallsonotrode aus AlZnMgCu1,5 mit einer Oberfläche von 6,4 dm² wird entfettet und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Die so behandelte Ultraschallsonotrode wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad, wie im Beispiel 1 beschrieben, bei einer Stromdichte von 3,5 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 15°C plasmachemisch-anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 25 Minuten wird der Span-

nungswert von 250 Volt erreicht.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Erzeugung von Oxidkeramiksichten auf Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Nb, Hf, Sb, W, Mo, V, Bi oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation, dadurch gekennzeichnet, daß in einem chloridfreien Elektrolytbad mit einem pH-Wert von 2 bis 8 bei konstanter Badtemperatur von -30 bis +15 °C eine Stromdichte von mindestens 1 A/dm² konstant gehalten wird bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur -10 bis +15 °C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur in den Grenzen ± 2 °C konstant gehalten wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad weniger als 5 x 10⁻³ mol/l Chloridionen enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytbad 20 Phosphat-, Borat- und Fluoridionen bis insgesamt 2 mol/l enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytbad einen Stabilisator aus der Gruppe von Harnstoff, Hexamethylendiamin und Hexamethylentetramin, Glykol und Glycerin bis 1,5 mol/l enthält.
- 25 7. Verfahren zur Erzeugung von besonders verschleißfesten Oxidkeramiksichten auf Aluminium oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation bei einer Stromdichte von mindestens 5 a/dm², die konstant gehalten wird bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt, unter Verwendung des Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 6 nach Verdünnung auf eine Konzentration von 30 0,01 bis 0,1 mol/l und Anheben des pH-Wertes auf 10 bis 12, vorzugsweise 11.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung Frequenzen bis 500 Hz hat.
- 35 9. Gegenstand aus Aluminium, Magnesium, Titanium oder deren Legierungen mit einer plasmachemisch erzeugten Oxidkeramiksicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidkeramiksicht eine Dicke von 40 bis 150 µm, vorzugsweise 50 bis 120 µm hat.
- 40 10. Gegenstand aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die plasmachemisch erzeugte Oxidkeramiksicht aus Korund besteht.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0006

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	FR-A-2 169 259 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.) 7. September 1973 -----	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
		C25D11/02
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
		C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	26 FEBRUAR 1993	NGUYEN THE NGHIEP N.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>..... A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		